



PCT/FR2004/050294

REC'D 24 SEP 2004
WIPO PCT

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 21 JUIL 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITE

26bis, rue de Saint-Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone: 01 53.04.53.04 Télécopie: 01.42.94.86.54

Code de la propriété intellectuelle-livreVI

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

DATE DE REMISE DES PIÈCES: <i>26 juillet 2003</i> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL: <i>0350368</i> DÉPARTEMENT DE DÉPÔT: <i>75 Paris</i> DATE DE DÉPÔT: <i>26 juillet 2003</i>	Gabriel LE MOENNER L'AIR LIQUIDE SA 75 Quai d'Orsay 75321 PARIS CEDEX 07 France
Vos références pour ce dossier: S6343GLM	

1 NATURE DE LA DEMANDE

Demande de brevet

2 TITRE DE L'INVENTION

Procédé de production d'hydrogène par adsorption et installation pour la mise en oeuvre de ce procédé

3 DECLARATION DE PRIORITE OU REQUETE DU BENEFICE DE LA DATE DE DEPOT D'UNE DEMANDE ANTERIEURE FRANCAISE

Pays ou organisation Date N°

4-1 DEMANDEUR

Nom	L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME A DIRECTOIRE ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE Gabriel LE MOENNER		
Suivi par	75 Quai d'Orsay		
Rue	75321 PARIS CEDEX 07		
Code postal et ville	France		
Pays	France		
Nationalité	Société anonyme		
Forme juridique	552 096 281		
N° SIREN	241A		
Code APE-NAF	01 40 62 51 27		
N° de téléphone	01 40 62 56 95		
N° de télécopie			
Courrier électronique	gabriel.le_moenner@airliquide.com		

5A MANDATAIRE				
Nom	LE MOENNER			
Prénom	Gabriel			
Qualité	Liste spéciale, Pouvoir général: PG10568			
Cabinet ou Société	L'AIR LIQUIDE SA			
Rue	75 Quai d'Orsay			
Code postal et ville	75321 PARIS CEDEX 07			
N° de téléphone	01 40 62 51 27			
N° de télécopie	01 40 62 56 95			
Courrier électronique	gabriel.le_moennner@airliquide.com			
6 DOCUMENTS ET FICHIERS JOINTS				
Texte du brevet	Fichier électronique	Pages	Détails	
Dessins	textebrevet.pdf	8	D 5, R 2, AB 1	
Désignation d'inventeurs	dessins.pdf	1	page 1, figures 1	
Pouvoir général				
7 MODE DE PAIEMENT				
Mode de paiement	Prélèvement du compte courant			
Numéro du compte client	516			
8 RAPPORT DE RECHERCHE				
Etablissement immédiat				
9 REDEVANCES JOINTES				
	Devise	Taux	Quantité	Montant à payer
062 Dépôt	EURO	0.00	1.00	0.00
063 Rapport de recherche (R.R.)	EURO	320.00	1.00	320.00
068 Revendication à partir de la 11ème	EURO	15.00	1.00	15.00
Total à acquitter	EURO			335.00

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Signé par

Signataire: FR, L' Air Liquide SA, G.Le Moennner

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

Fonction

L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME A DIRECTOIRE ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE (Demandeur 1)



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITE

Réception électronique d'une soumission

Il est certifié par la présente qu'une demande de brevet (ou de certificat d'utilité) a été reçue par le biais du dépôt électronique sécurisé de l'INPI. Après réception, un numéro d'enregistrement et une date de réception ont été attribués automatiquement.

Demande de brevet : X
Demande de CU :

DATE DE RECEPTION	24 juillet 2003	Dépôt en ligne: X
TYPE DE DEPOT	INPI (PARIS) - Dépôt électronique	Dépôt sur support CD:
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUE PAR L'INPI	0350368	
Vos références pour ce dossier	S6343GLM	

DEMANDEUR	L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME A DIRECTOIRE ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE
Nom ou dénomination sociale	
Nombre de demandeur(s)	1
Pays	FR

TITRE DE L'INVENTION	Procédé de production d'hydrogène par adsorption et installation pour la mise en oeuvre de ce procédé
-----------------------------	---

DOCUMENTS ENVOYES	Requetefr.PDF ValidLog.PDF Comment.PDF indication-bio-deposit.xml	application-body.xml fee-sheet.xml textebrevet.pdf request.xml
package-data.xml Design.PDF FR-office-specific-info.xml dessins.pdf		

EFFECTUE PAR	G.Le Moenner
Effectué par:	
Date et heure de réception électronique:	24 juillet 2003 14:50:02
Empreinte officielle du dépôt	97:7D:51:54:1F:DA:05:E6:9F:BA:A7:72:32:56:3C:1E:AE:9F:80:73

/ INPI PARIS, Section Dépôt /

SIEGE SOCIAL
INSTITUT 20 bts, rue de Saint Petersbourg
NATIONAL DE 75800 PARIS cedex 08
LA PROPRIETE Télephone : 01 53 04 53 04
INDUSTRIELLE Télécopie : 01 42 93 59 30

La présente invention concerne les procédés de production/épuration
5 d'hydrogène par adsorption à variation de pression dans une unité PSA d'un gaz
de charge à une première pression contenant de l'hydrogène avec envoi de
résiduaire comprimé dans un réseau de distribution du mélange gazeux
combustible à une deuxième pression et contenant également de l'hydrogène.

Dans les installations classiques de production d'hydrogène à partir d'un
10 gaz de charge, l'hydrogène est produit, aux pertes de charge près, à la pression
haute du gaz de charge, le résiduaire du PSA étant quant à lui généralement
évacué en basse pression dans un réseau de distribution de mélange gazeux
combustible (dit « réseau fuel gaz ») présent sur les grands sites industriels et
véhiculant des mélanges d'hydrocarbure et d'hydrogène moyenne pression issus
15 de purges diverses et destinés à être brûlés, notamment dans une chaudière
pour produire de la vapeur.

Ces unités PSA présentent le défaut d'être limitées en rendement
d'extraction, ce qui fait qu'une partie non négligeable de l'hydrogène du gaz de
charge est perdu dans le résiduaire et dans le réseau de mélange gazeux
20 combustible.

Pour passer d'un rendement légèrement supérieur à 72% à un rendement
légèrement supérieur à 80%, il a été proposé de multiplier les équilibrages entre
les bouteilles de l'unité PSA, ce qui nécessite néanmoins un investissement
important (plus grand nombre d'adsorbeurs, généralement unitairement plus
25 gros).

Une deuxième approche pour améliorer le rendement consiste à diminuer
la pression de régénération en extrayant le résiduaire sous une pression réduite
légèrement supérieure à la pression atmosphérique, le rendement pouvant alors
atteindre, au prix de l'adjonction d'un compresseur, des valeurs de l'ordre de
30 90%.

Par ailleurs, en recyclant, avec compression, une partie du résiduaire PSA
dans le gaz de charge, on peut atteindre des rendements de l'ordre de 95%,
mais au prix d'un compresseur supplémentaire.

La présente invention a pour objet de proposer un procédé de production d'hydrogène amélioré permettant, sans surcoûts significatifs, d'obtenir des rendements supérieurs à 95%, atteignant, voire dépassant les 100%

Pour ce faire, le procédé selon l'invention comprend en outre l'étape de prélever une fraction de mélange gazeux combustible, de la comprimer sensiblement à la pression du gaz de charge et de l'injecter comme gaz de charge additionnel dans l'unité PSA, par exemple en mélange dans le gaz de charge.

En effet, alors que, même avec un gaz de charge riche en hydrogène, par exemple avec une teneur en hydrogène supérieure à 70%, la composition du résiduaire devient rapidement pauvre lorsqu'on augmente le rendement de l'unité PSA, tombant rapidement au-dessous de 30% dès que les rendements d'extraction deviennent supérieurs à 85%, les inventeurs ont mis en évidence que, dans la majorité des cas, la teneur en hydrogène dans le réseau de distribution de mélange gazeux combustible était supérieure à ces valeurs, généralement de l'ordre de 35 à 50%, et qu'il était donc judicieux de constituer une alimentation secondaire de l'unité PSA avec ce fluide riche en hydrogène plutôt qu'avec du résiduaire recyclé.

Avec le procédé selon l'invention, pour une même production on aura besoin d'introduire moins de gaz de charge, diminuant ainsi la compression nécessaire et généralement la taille de l'unité PSA pour un gain en énergie et en investissement. Il devient également possible, pour une même quantité d'impuretés introduites dans l'unité PSA et/ou pour une même quantité de gaz comprimé, de traiter sensiblement plus d'hydrogène et d'augmenter la production pour atteindre, comme susmentionné, des rendements supérieurs à 98%.

L'utilisation de lits multiples, mettant en œuvre des adsorbants différents à fonctionnalités spécifiques, tels que l'alumine activée, les gels de silices, les charbons actifs et les zéolithes adéquates, permettent de gérer l'introduction dans les PSA de constituants non désirés normalement non présents dans le gaz de charge principal.

La présente invention a également pour objet une installation pour la mise en œuvre de ce procédé, comprenant :

- au moins une conduite de fourniture de gaz de charge ;
- au moins une ligne de mélange gazeux combustible ;
- au moins une unité PSA de séparation de gaz par adsorption ayant une entrée reliée à la conduite de gaz de charge, une sortie de gaz de production et au moins une sortie de gaz résiduaire ;
 - un premier compresseur reliant la sortie de gaz résiduaire à la ligne de mélange gazeux combustible ; et
 - un deuxième compresseur reliant la ligne de mélange gazeux compressible à l'entrée de l'unité PSA, typiquement à la conduite de gaz de charge.

Selon une caractéristique plus particulière de l'invention, les premier et deuxième compresseurs utilisent des sous-ensembles communs et constituent par exemple des étages différents de compression sur une ligne d'arbres commune.

15 Avec un tel agencement, l'adjonction de l'alimentation secondaire de l'unité PSA obtenue en comprimant une fraction prélevée sur le réseau de mélange gazeux combustible permet, à bon compte par rapport à une solution classique, d'augmenter le rendement d'extraction en hydrogène et ce, de façon plus efficace que par la mise en œuvre d'un recyclage d'une partie du résiduaire de l'unité PSA.

20

La présente invention sera maintenant décrite en relation avec un mode de réalisation donné à titre illustratif mais nullement limitatif, faite en relation avec le dessin annexé, sur lequel :

- la figure 1 est une vue schématique d'une installation pour la mise en œuvre du procédé selon l'invention.

Sur la figure unique, on reconnaît une unité PSA de production d'hydrogène par adsorption à variation de pression 1 comprenant au moins quatre adsorbeurs contenant chacun au moins un adsorbant capable de séparer l'hydrogène d'un mélange gazeux contenant de l'hydrogène, typiquement un charbon actif et/ou une zéolite.

L'unité PSA 1 comporte une entrée 2 recevant un gaz de charge à haute pression, typiquement entre 15 et 45 bars, dans une conduite 3 provenant par exemple d'une unité de réformage catalytique et contenant au moins 60%.

avantageusement au moins 70% d'hydrogène. L'unité PSA 1 comporte une sortie 4 pour l'alimentation d'une conduite 5 de fourniture, sensiblement à la même pression que le gaz de charge d'hydrogène à pureté élevée vers des postes utilisateurs 6 du site.

5 L'unité PSA 1 comporte au moins une sortie de gaz résiduaire 7, appauvri en hydrogène, acheminé, via une conduite 8 incorporant un compresseur d'extraction 9, vers une ligne 10 convoyant sur le site un mélange gazeux combustible destiné à alimenter des brûleurs 11 pour la chauffe d'éléments actifs ou passifs du site industriels et contenant au moins 30%, avantageusement 10 entre 35 et 50% d'hydrogène.

Avec cet agencement, le gaz résiduaire est extrait, à la sortie 7, à une pression basse, de l'ordre de 1,1 à 2 bars, et est comprimé, par le compresseur 9 à la pression régnant dans la ligne 10, typiquement comprise entre 3 et 8 bars.

15 Selon un aspect de l'invention, une conduite 12 incorporant un compresseur 13 relie un point de la ligne 10 en amont de la zone de raccordement de la ligne 10 avec la conduite 8 à la conduite de fourniture de gaz de charge 3, le compresseur 13 portant la fraction du flux de mélange gazeux combustible prélevé dans la ligne 10 à la pression haute de la conduite 3 pour 20 réinjecter dans le gaz de charge une quantité additionnelle d'hydrogène disponible dans le mélange gazeux combustible.

Selon un aspect de l'invention, les compresseurs 9 et 13 sont agencés pour mettre en commun certains sous-ensembles, par exemple une centrale d'huile commune, un système de réfrigération commun, voire un système d'entraînement commun, comme figuré par la ligne 14 sur la figure.

25 Ainsi, de préférence, les deux compresseurs 9 et 13 sont regroupés dans une seule machine avec un ou plusieurs étages dédiés à chacun des compresseurs, lesdits étages pouvant être des pistons, des roues, des vis.

En intégrant ainsi des fonctionnalités des deux compresseurs, on peut aboutir à des économies d'échelle de l'ordre de 30 à 40% sur l'investissement.

30 Quoique l'invention ait été décrite en relation avec des modes de réalisation particuliers, elle ne s'en trouve pas limitée, mais est susceptible de modifications et de variantes qui apparaîtront à l'homme du métier dans le cadre des revendications ci-après.

Ainsi, l'injection dans l'unité PSA 1 d'une partie du flux de mélange gazeux combustible, via la conduite 12, peut être effectuée séparément de l'admission de gaz de charge principal 3 dans l'unité PSA 1 si le cycle retenu pour cette dernière le permet (en particulier dans le cas de plusieurs bouteilles 5 simultanément en phase de production).

Par ailleurs, également selon les cycles de l'unité PSA 1, on peut injecter une partie du résiduaire disponible en sortie 7 de l'unité PSA 1 directement dans le réseau 10, sans compression, par exemple au début de la dépressurisation d'un adsorbeur, le résiduaire étant ensuite comprimé par le compresseur lorsque 10 la pression dans la bouteille d'adsorbeur diminue.

Enfin, le prélèvement d'un flux de mélange gazeux de combustion peut se faire sur un réseau fonctionnant en parallèle au réseau 10 recevant le résiduaire de l'unité PSA, pourvu que ce réseau parallèle véhicule un mélange gazeux contenant au moins 30% d'hydrogène.

REVENDICATIONS

1. Procédé de production d'hydrogène par adsorption à variation de
5 pression dans une unité PSA d'un gaz de charge à une première pression (P_1)
contenant de l'hydrogène avec envoi de résiduaire comprimé dans un réseau de
distribution de mélange gazeux combustible à une deuxième pression (P_2),
inférieure à la pression (P_1), et contenant de l'hydrogène, comprenant l'étape de
10 prélever une fraction de mélange gazeux combustible circulant dans le réseau,
de la comprimer sensiblement à la première pression (P_1) et de l'injecter comme
gaz de charge additionnel dans l'unité PSA.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend
l'étape d'injecter la fraction de mélange gazeux combustible dans le gaz de
charge.

3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la
15 première pression (P_1) est comprise entre 15 et 45 bars environ et la deuxième
pression (P_2) est comprise entre 3 et 8 bars environ.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé
en ce que le résiduaire est extrait de l'unité d'adsorption à variation de pression
20 à une troisième pression (P_3) comprise entre 1 et 2 bars environ.

5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé
en ce que le mélange gazeux combustible contient au moins 30% d'hydrogène.

6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le mélange
gazeux combustible contient entre 35 et 50% d'hydrogène, environ.

25 7. Installation pour la mise en œuvre du procédé selon l'une des
revendications précédentes, comprenant :

- au moins une conduite de fourniture de gaz de charge (3) ;
- au moins une ligne (10) de circulation de mélange gazeux
combustible ;

30 - au moins une unité PSA (1) de séparation de gaz par adsorption
ayant une entrée (2) reliée à la conduite de gaz de charge (3), une sortie de gaz
de production (4) et au moins une sortie (7) de gaz résiduaire ;

REVENDICATIONS

1. Procédé de production d'hydrogène par adsorption à variation de 5 pression dans une unité PSA d'un gaz de charge à une première pression (P_1) contenant de l'hydrogène avec envoi de résiduaire comprimé dans un réseau de distribution de mélange gazeux combustible à une deuxième pression (P_2), inférieure à la pression (P_1), et contenant de l'hydrogène, comprenant l'étape de prélever une fraction de mélange gazeux combustible circulant dans le réseau, 10 de la comprimer sensiblement à la première pression (P_1) et de l'injecter comme gaz de charge additionnel dans l'unité PSA.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend l'étape d'injecter la fraction de mélange gazeux combustible dans le gaz de charge.
3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la 15 première pression (P_1) est comprise entre 15 et 45 bars environ et la deuxième pression (P_2) est comprise entre 3 et 8 bars environ.
4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le résiduaire est extrait de l'unité d'adsorption à variation de pression 20 à une troisième pression (P_3) comprise entre 1,1 et 2 bars environ.
5. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le mélange gazeux combustible contient au moins 30% d'hydrogène.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le mélange 25 gazeux combustible contient entre 35 et 50% d'hydrogène, environ.
7. Installation pour la mise en œuvre du procédé selon l'une des revendications précédentes, comprenant :
 - au moins une conduite de fourniture de gaz de charge (3) ;
 - au moins une ligne (10) de circulation de mélange gazeux combustible ;
 - au moins une unité PSA (1) de séparation de gaz par adsorption ayant une entrée (2) reliée à la conduite de gaz de charge (3), une sortie de gaz de production (4) et au moins une sortie (7) de gaz résiduaire ;

- un premier compresseur (9) reliant la sortie de gaz résiduaire (7) à la ligne (10) ; et

- un deuxième compresseur (13) reliant la ligne (10) à l'entrée (2) de l'unité PSA.

5 8. Installation selon la revendication 7, caractérisée en ce que le deuxième compresseur (13) est disposé dans une conduite (12) relevant la ligne (10) à la conduite de gaz de charge (3).

10 9. Installation selon la revendication 7 ou 8, caractérisée en ce que le deuxième compresseur (13) est relié à la ligne (10) en amont de la connexion de cette dernière au premier compresseur (9).

10. Installation selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisée en ce que les premier (9) et deuxième (13) compresseurs utilisent des sous-ensembles communs.

15 11. Installation selon la revendication 10, caractérisée en ce que les premier (9) et deuxième (13) compresseurs comportent une ligne d'arbre commune (14).

- un premier compresseur (9) reliant la sortie de gaz résiduaire (7) à la ligne (10) ; et
- un deuxième compresseur (13) reliant la ligne (10) à l'entrée (2) de l'unité PSA.

5 8. Installation selon la revendication 7, caractérisée en ce que le deuxième compresseur (13) est disposé dans une conduite (12) reliant la ligne (10) à la conduite de gaz de charge (3).

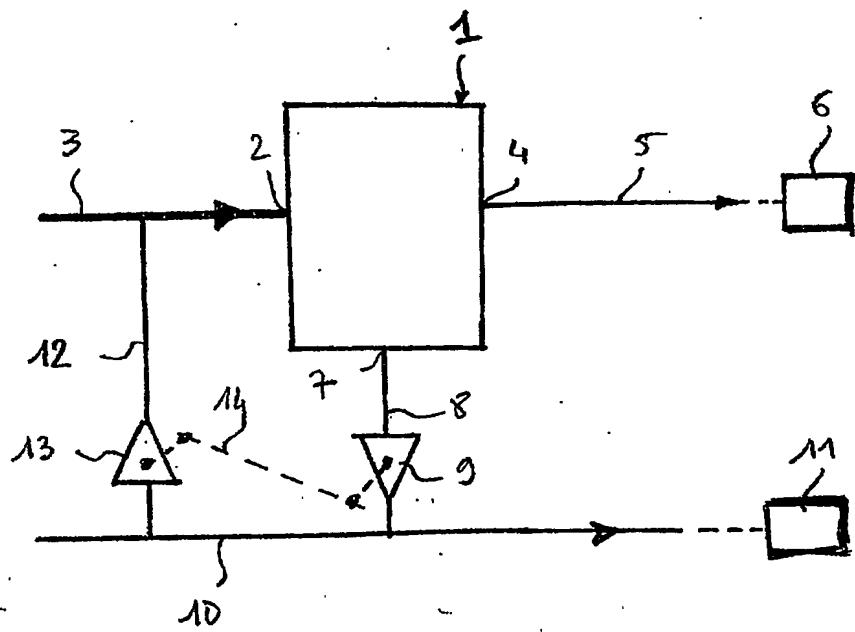
10 9. Installation selon la revendication 7 ou 8, caractérisée en ce que le deuxième compresseur (13) est relié à la ligne (10) en amont de la connexion de cette dernière au premier compresseur (9).

10. Installation selon l'une des revendications 7 à 9, caractérisée en ce que les premier (9) et deuxième (13) compresseurs utilisent des sous-ensembles communs.

15 11. Installation selon la revendication 10, caractérisée en ce que les premier (9) et deuxième (13) compresseurs comportent une ligne d'arbre commune (14).

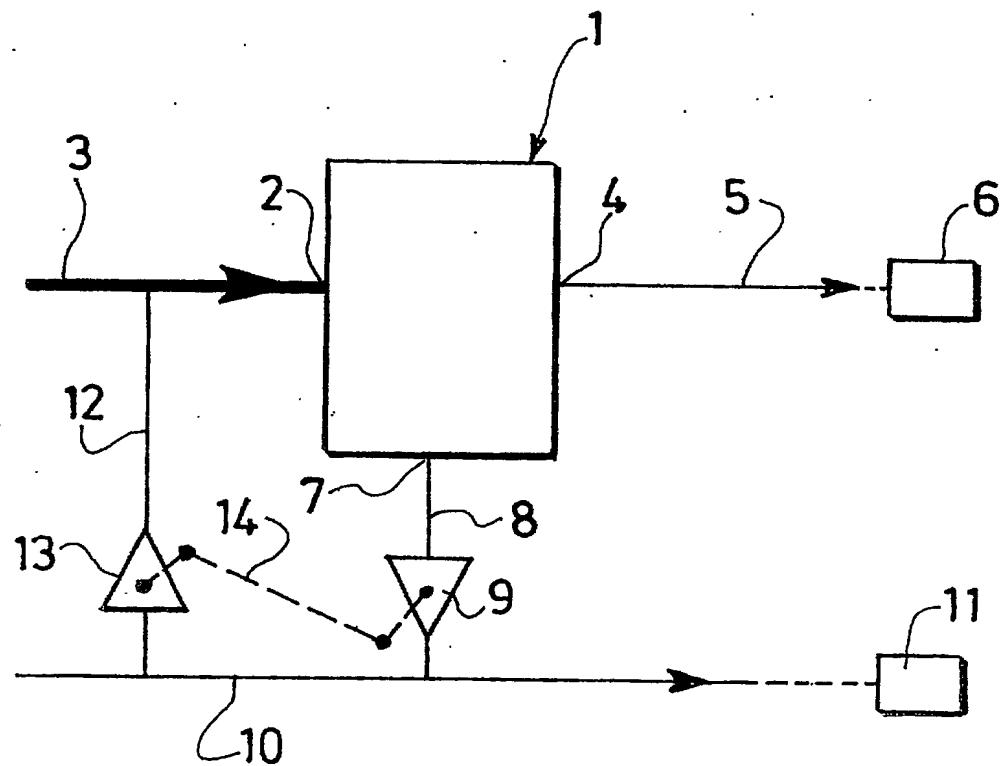
DESSIN PROVISOIRE

1/1



Post Available Copy Post Available Copy

1/1





BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITE

Désignation de l'inventeur

Vos références pour ce dossier		S6343GLM
N°D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0350362
TITRE DE L'INVENTION		
Procédé de production d'hydrogène par adsorption et installation pour la mise en oeuvre de ce procédé		
LE(S) DEMANDEUR(S) OU LE(S) MANDATAIRE(S):		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S):		
Inventeur 1		
Nom	MONEREAU	
Prénoms	Christian	
Rue	159 rue de Charonne	
Code postal et ville	75011 PARIS	
Société d'appartenance		
Inventeur 2		
Nom	FUENTES	
Prénoms	François	
Rue	21, avenue Maurice Berteaux	
Code postal et ville	78110 LE VESINET	
Société d'appartenance		
Inventeur 3		
Nom	DE SOUZA	
Prénoms	Guillaume	
Rue	30, avenue de la République	
Code postal et ville	92130 ISSY-LES-MOULINEAUX	
Société d'appartenance		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Signé par

Signataire: FR, L' Air Liquide SA, G.Le Moenner

Emetteur du certificat: DE, D-Trust GmbH, D-Trust for EPO 2.0

Fonction

L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME A DIRECTOIRE ET CONSEIL DE SURVEILLANCE POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES
PROCEDES GEORGES CLAUDE (Demandeur 1)